

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :</b> <b>C08F 251/00, 261/04, 283/06, 283/02, 220/06, A61L 15/00, A61F 13/15</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/22017</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 20. April 2000 (20.04.00)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/07176 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 28. September 1999 (28.09.99)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 46 413.4      8. Oktober 1998 (08.10.98)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> DENTLER, Joachim [DE/DE]; Wilhelm-Busch-Ring 11, D-63486 Bruchköbel (DE). HERFERT, Norbert [DE/DE]; Obergasse 59, D-63674 Altenstadt (DE). SCHLIWA, Rudolf [DE/DE]; Uhlandstrasse 10, D-63755 Alzenau (DE). STÜVEN, Uwe [DE/DE]; Im Hopfengarten 35, D-65812 Bad Soden (DE). ENGELHARDT, Fritz [DE/US]; 131 Harbour Watch Drive, Chesapeake, VA 23320 (US).  <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CA, JP, MX, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> METHOD FOR PRODUCING WATER-SWELLABLE HYDROPHILIC POLYMERS, SAID POLYMERS AND USE THEREOF  <b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WASSERQUELLBAREN HYDROPHILEN POLYMEREN, DIE POLYMERE SOWIE DEREN VERWENDUNG  <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to a method for producing water-swellable hydrophilic polymers by neutralising the acid hydrogel with a degree of neutralisation of 0-40 mol. % to a final degree of neutralisation of 60-85 mol. % by mixing with a neutralising agent in an opener using a system consisting of a screw, a rotating blade, a restricted flow area and a breaker plate, the capacity of the opener being 1000 to 6000 Wh/m<sup>3</sup>, the hydrogel being guided through an area with an energy dissipation density of 400 to 800 W/l mixing volume, the average residence time of the hydrogel in the opener being 5 to 30 seconds, and the free perforated surface of the breaker plate being 20 to 40 %.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Verfahren zur Herstellung wasserquellbarer hydrophiler Polymere durch Neutralisation des sauren Hydrogels mit einem Neutralisationsgrad von 0-40 Mol-% auf einen End-Neutralisationsgrad von 60-85 Mol-% durch Vermischen mit einem Neutralisationsmittel in einem Wolf mittels eines Systems aus Schnecke, rotierendem Messer, Stauzone und Lochscheibe, wobei die Leistung des Wolfes von 1000 bis 6000 Wh/m<sup>3</sup> beträgt; das Hydrogel durch eine Zone mit einer Energiedissipationsdichte von 400 bis 800 W/l Mischvolumen geführt wird; die mittlere Verweilzeit des Hydrogels im Wolf 5 bis 30 Sekunden beträgt; die freie Lochfläche der Lochscheibe 20 bis 40 % beträgt.</p>		

### **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung von wasserquellbaren hydrophilen Polymeren, die Polymere sowie deren Verwendung

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wasserquellbaren hydrophilen Polymerisaten, die hiernach erhaltenen Polymere sowie die Verwendung dieser Polymerisate.

10

Hydrophile Hydrogele, die durch Polymerisation ungesättigter Säuren, wie beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamidopropansulfonsäure usw., in Gegenwart geringer Mengen mehrfach olefinisch ungesättigter Verbindungen erhalten werden

15 können, sind bereits als superabsorbierende Polymere bekannt.

Weiterhin sind auch hydrophile Hydrogele bekannt, die durch Pfropfcopolymerisation olefinisch ungesättigter Säuren auf unterschiedliche Matrices, wie beispielsweise Polysaccharide, Poly-

20 alkylenoxide sowie deren Derivate, zugänglich sind.

Die genannten Hydrogele zeichnen sich durch ein hohes Aufnahmevermögen für Wasser und wäßrige Lösungen aus und finden daher bevorzugt Anwendung als Absorptionsmittel in Hygieneartikeln.

25

Die Herstellung solch wasserquellbarer hydrophiler Polymerer erfolgt in der Regel durch radikalische Polymerisation in wäßriger Lösung, die die Monomeren, sowie gegebenenfalls Pfropfgrundlage und Vernetzer enthält.

30

Für die Verwendung der wasserquellbaren hydrophilen Polymere im Hygiene- und Sanitärbereich werden Polymerisate erzeugt, deren Neutralisationsgrad zwischen 60 und 85 Mol-% bezogen auf die polymerisierten, Säuregruppen enthaltenden Monomereinheiten, beträgt, so daß bei der Verwendung hautneutral wirkende Hydrogele gebildet werden.

Die Einstellung des Neutralisationsgrades wird in der Regel vor der Polymerisation vorgenommen, da so die technisch schwierig  
40 durchzuführende Neutralisation eines sauren, hochviskosen Hydrogels umgangen wird. Nun zeigt aber die Polymerisation von z.B. Acrylsäure im neutralen pH-Bereich eine niedrigere Polymerisationsgeschwindigkeit und führt zu niedrigeren Molekulargewichten als die Polymerisation im sauren Bereich. Dies wird  
45 durch die elektrostatische Abstoßung zwischen der zuletzt eingebauten Monomereinheit und der neu einzubauenden Monomereinheit erklärt, die im Falle der Polymerisation im sauren pH-Bereich

nicht oder nur gering auftritt, da die Monomereinheiten in der ungeladenen, sauren Form vorliegen.

Mit dem Trend zu immer dünner werdenden Windelkonstruktionen werden an die wasserquellbaren hydrophilen Polymeren zunehmend steigende Anforderungen an Absorptionsvermögen, Gelstärke, Gel-permeabilität und Restgehalt an Extrahierbaren gestellt.

Die gewünschte Kombination von hoher Absorption, hoher Gelstärke, hohe Gelpermeabilität und niedrige Restgehalte an Extrahierbaren kann nur durch eine Polymerisation erreicht werden, bei der möglichst hohe Molekulargewichte der primären Polymerketten erzielt werden. Das bevorzugte Herstellungsverfahren für solche Produkte ist daher die Polymerisation in wäßriger Lösung, bei der die säuregruppentragenden Monomereinheiten in der Monomerlösung nur zum Teil oder gar nicht voneutralisiert vorliegen. Der Neutralisationsgrad der Säuregruppen tragenden Monomere beträgt hierbei bevorzugt 0 bis 40 Mol.-% und besonders bevorzugt 0 - 25 mol.-%.

Durch die Polymerisation und anschließende Grobverkleinerung erhält man saure Hydrogel-Teilchen, die auf den gewünschten Endneutralisationsgrad von 60 - 85 Mol-% bezogen auf Säuregruppen tragende Monomereinheiten durch Neutralisation dieser Säuregruppen tragenden Monomereinheiten gebracht werden müssen. Diese Neutralisation ist ein technisch schwierig durchzuführender Prozeß, an den besondere Anforderungen gestellt werden. Zum einen darf das Gel bei dem Inkontaktbringen mit dem Neutralisationsmittel nicht zu sehr geschert werden, um einen Anstieg der Extrahierbaren zu vermeiden, der sich negativ auf die Produkteigenschaften des Endproduktes auswirkt und somit unerwünscht ist. Zum anderen muß die Neutralisation vollständig homogen erfolgen, um ein ausreichend hohes Trocknungsverfahren der Gelpartikel zu erzielen. Saure Hydrogelteilchen mit einem geringen Neutralisationsgrad sind nämlich ausgesprochen klebrig und sind nicht imstande, bei der nachfolgenden Bandtrocknung ein lockeres Haufwerk zu bilden, welches für die Erzielung hoher Trocknungsleistungen erforderlich ist.

Die nachträgliche Neutralisation von sauren Hydrogelen ist prinzipiell bekannt.

DE-A-26 12 846 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines wasserabsorbierenden Harzes, wobei wenigstens eine Stärke und/oder Cellulose mit wenigstens einem wasserlöslichen Monomeren mit einer polymerisierbaren Doppelbindung und einem Vernetzer polymerisiert wird. Die erhaltenen Polymeren werden mit Basen neu-

tralisiert, wobei das Verfahren zur Neutralisation nicht näher spezifiziert ist.

Gemäß der EP-A-0 205 674 werden saure Polymerisate bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C, vorzugsweise 5 bis 40°C hergestellt, deren pH durch nachträgliche Teilneutralisation des Hydrogels eingestellt wird. Die Neutralisation wird hierbei durch Zugabe des Gels in eine sehr stark verdünnte Natronlauge erzielt. Dieses Verfahren ist nachteilig, da bei der Trocknung durch die starke Verdünnung der Natronlauge große Wassermengen verdampft werden müssen.

In der EP-A-0 303 440 wird die Herstellung eines hydratisierten, vernetzten Gelpolymers beschrieben, bei dem die Säuregruppen enthaltenden Monomeren zu 10 bis 50 Mol-% neutralisiert sind, und welches durch Zugabe eines Neutralisationsmittels unter Nutzung der Scherkräfte der Rührblätter eines Reaktionsgefäßes mit einer Vielzahl von rotierenden Wellen auf den gewünschten Endneutralisationsgrad eingestellt wird. Nach diesem Verfahren wird zwar eine homogene Neutralisation erzielt, da ständig neue Oberfläche der Gelteilchen erzeugt wird, die Scherbelastung des Gels ist jedoch zu hoch und führt zum unerwünschten Anstieg der extrahierbaren Anteile.

Die EP-A-0 238 050 beansprucht ein Verfahren zur diskontinuierlichen Herstellung von vernetzten, feinteiligen, wasserabsorbierenden Polymerisaten, wobei die Polymerisation im Kneter durchgeführt wird und der Neutralisationsgrad der (Meth)acrylsäure zwischen 0 und 100 Mol-% liegt. Die Neutralisation des Polymerisationsansatzes zum gewünschten End-pH erfolgt ebenfalls in dem auch als Polymerisationsreaktor benutzen Kneter, und zwar entweder noch während der Polymerisation oder im Anschluß an die Polymerisationsreaktion. Auch hier wird zwar eine homogene Neutralisation erzielt, die aufgewendeten Scherkräfte sind jedoch zu hoch, so daß es zu einem unerwünschten Anstieg der Extrahierbaren kommt.

Nach der US-5 453 323 und der EP-A-0 530 438 werden ohne Neutralisation der Monomeren aus Acrylsäure zusammen mit wasserlöslichen Hydroxylgruppen enthaltenden Polymeren unter adiabatischen Bedingungen Polymerisatgele hergestellt, die anschließend in einem nicht weiter spezifizierten Fleischwolf zerkleinert werden. Zu diesem zerkleinerten Gel wird das Neutralisationsmittel gegeben und das Gemisch wird erneut gewolft. Anschließend erfolgt die Zugabe eines Nachvernetzungsmittels und eine erneute dreimalige Wolfung des Gels, um alle Reaktanden homogen in das Gel einzuarbeiten. Durch diese mehrmalige Wolfung des Gels findet eine uner-



wünschte Scherbelastung des Gels statt, die zu erhöhten Anteilen von Extrahierbaren führt.

Die EP-A-0 629 411 beschreibt die Polymerisation von Acrylsäure mit Vernetzern, wobei das erhaltene Gel anschließend mit einem Alkalisalz teilneutralisiert und durch Zugabe eines Vernetzungsmittels weiter vernetzt wird. Das Verfahren zur Neutralisation ist in der Schrift nicht näher spezifiziert, in einem Beispiel wird das Verkneten des Gels mit dem Neutralisationsmittel in einem Extruder erwähnt.

In der DE-A-195 29 348 ist zur Herstellung von superabsorbierenden Polymeren die adiabatische Polymerisation einer teilvorneutralisierten Monomerlösung beschrieben, wobei der Vorneutralisationsgrad der säuregruppentragenden Monomeren 5 bis 30 Mol-% beträgt. Die Neutralisation des sauren Gels erfolgt nach dessen Zerkleinerung in einfachen Mischaggregaten wie in einer rotierenden Trommel oder in einem Draismischer, wobei die wäßrige Lösung der Basen beispielsweise über Düsen oder Sprühlanzen eingetragen wird. Auf diese Weise wird zwar eine mechanische Schädigung des Polymergels vermieden, es kann aber keine homogene Neutralisation erzielt werden, da bei der Vermischung mit dem Neutralisationsmittel das Gel nicht aufgeschlossen wird. Die pH-Inhomogenitäten des Gels bewirken wiederum ein verschlechtertes Trocknungsverhalten, welches aus wirtschaftlichen Gründen unerwünscht ist.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Nachneutralisation von sauren Hydrogelen zu finden, bei dem eine homogene Neutralisation erzielt wird und bei dem gleichzeitig die Scherbelastung des Gels minimal ist, so daß kein unerwünschter Anstieg der extrahierbaren Anteile auftritt.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung wasserquellbarer hydrophiler Polymere durch Neutralisation des sauren Hydrogels mit einem Neutralisationsgrad von 0 - 40 Mol-% auf einen End-Neutralisationsgrad von 60 - 85 Mol-% durch Vermischen mit einem Neutralisationsmittel in einem Wolf mittels eines Systems aus Schnecke, rotierendem Messer, Stauzone und Lochscheibe gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

- die Leistung des Wolfes von 1000 bis 6000 Wh/m<sup>3</sup> beträgt
- das Hydrogel durch eine Zone mit einer Energiedissipationsdichte von 400 bis 800 W/l Mischvolumen geführt wird

- die mittlere Verweilzeit des Hydrogels im Wolf 5 bis 30 Sekunden beträgt
- die freie Lochfläche der Lochscheibe 20 bis 40 % beträgt.

5

Bevorzugt ist ein Verfahren zur Herstellung wasserquellbarer hydrophiler Polymere, gekennzeichnet durch

- a) radikalische (Co)polymerisation von einem oder mehreren hydrophilen Monomeren oder Pfropf(co)polymerisation von einem oder mehreren hydrophilen Monomeren auf eine Pfropfgrundlage, wobei der durchschnittliche Neutralisationsgrad der säuregruppenhaltigen Monomeren 0 bis 40 Mol-% beträgt;
- 15 b) Grobzerkleinerung des sauren Hydrogels;
- c) Neutralisation des sauren Hydrogels auf einen End-Neutralisationsgrad von 60 - 85 Mol-% durch Vermischen mit einem Neutralisationsmittel in einem Wolf mittels einem System aus Schnecke, rotierendem Messer, Stauzone und Lochscheibe, wobei
  - die Leistung des Wolfes 1000 bis 6000 Wh/m<sup>3</sup> beträgt
  - das Hydrogel durch eine Zone mit einer Energiedissipationsdichte von 400 bis 800 W/l Mischvolumen geführt wird
  - 25 - die mittlere Verweilzeit des Hydrogels im Wolf 5 bis 30 Sekunden beträgt
  - 30 - die freie Lochfläche der Lochscheibe 20 bis 40 % beträgt;
- d) Aufgabe der neutralisierten Hydrogelteilchen ohne weitere mechanische Scherbelastung auf einen Bandtrockner;
- 35 e) Trocknung der Hydrogelteilchen mit einem Bandtrockner; und
- f) Mahlung und Siebung der getrockneten Hydrogelteilchen.

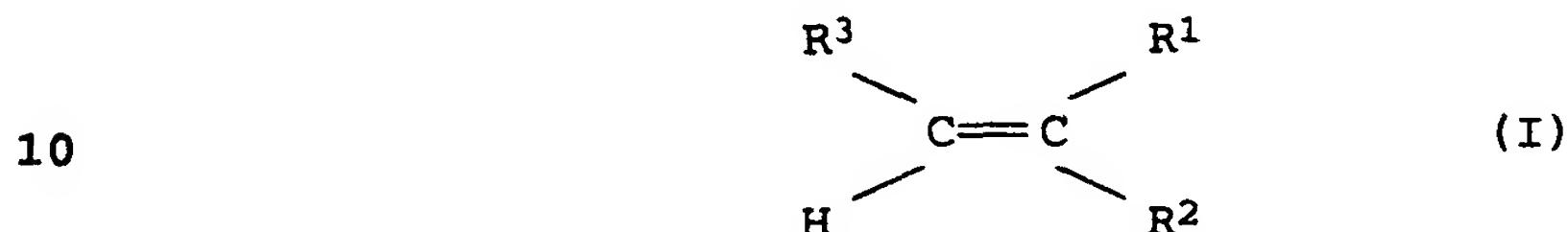
Das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden erläutert.

40

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen wasserquellbaren hydrophilen Polymeren geeignete hydrophile Monomere sind beispielsweise polymerisationsfähige Säuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Maleinsäure einschließlich deren Anhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropanphosphonsäure sowie deren Amide, Hydroxyalkylester und amino-

gruppen- oder ammoniumgruppenhaltige Ester und Amide. Des weiteren geeignet sind wasserlösliche N-Vinylamide oder auch Diallyldimethylammoniumchlorid.

5 Bevorzugte hydrophile Monomere sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

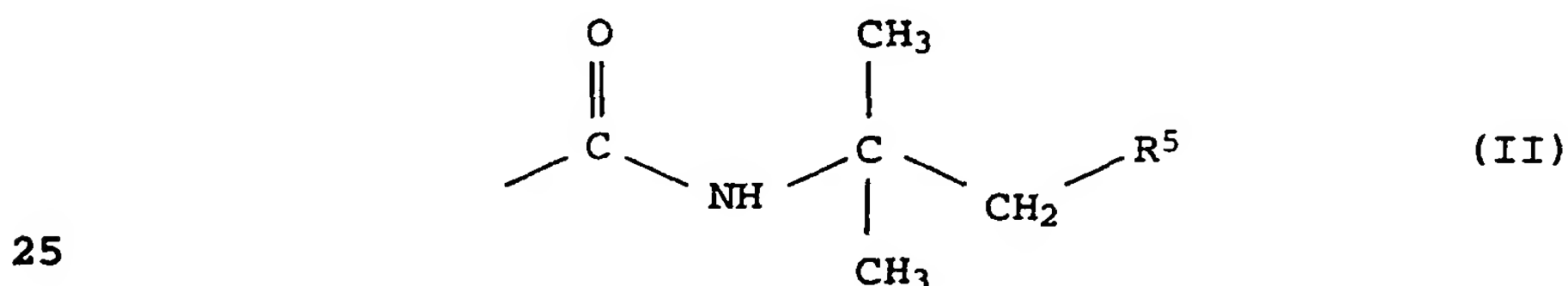


worin

15 R<sup>1</sup> Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

R<sup>2</sup> eine Gruppe -COOR<sup>4</sup>, Hydroxysulfonyl, Phosphonyl, das mit (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkanol verestert sein kann, oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (II)

20



R<sup>3</sup> Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder die Carboxylgruppe,

30 R<sup>4</sup> Wasserstoff, Amino-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl oder Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl und

R<sup>5</sup> Hydroxysulfonyl, Phosphonyl oder Carboxyl bedeuten.

35 Beispiele für (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkanole sind Methanol, Ethanol, n-Propanol oder n-Butanol.

Besonders bevorzugte hydrophile Monomere sind Acrylsäure und Methacrylsäure.

40

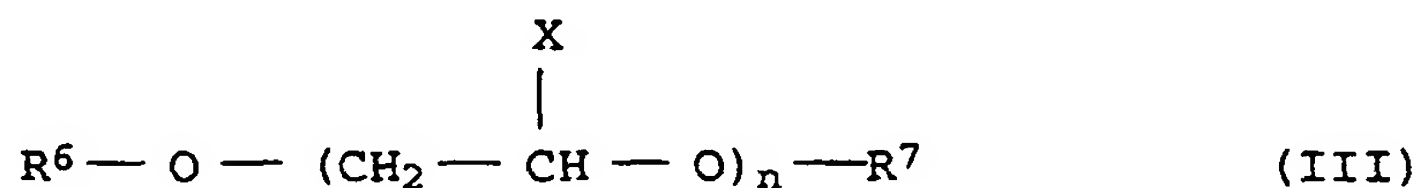
Sofern es sich bei den Monomeren um Säuren handelt, sind bis zu einem Anteil von 40 Gew.-% auch deren Alkalimetall- oder Ammoniumsalze als Comonomere geeignet.

45 Geeignete Pfropfgrundlagen können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Beispiele sind Stärke, Cellulose oder Cellulose-derivate sowie andere Polysaccharide und Oligosaccharide, Poly-



vinylalkohol, Polyalkylenoxide, insbesondere Polyethylenoxide und Polypropylenoxide, sowie hydrophile Polyester. Geeignete Polyalkylenoxide haben beispielsweise die Formel (III)

5



10 worin

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder Aryl,

15 X Wasserstoff oder Methyl und

n eine ganze Zahl von 1 bis 10000 bedeuten.

20 Reste R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> sind beispielsweise lineares oder verzweigtes (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkyl sowie Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, n-Butyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkenyl oder Aryl wie gegebenenfalls mit (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl substituiertes Phenyl.

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> bedeuten bevorzugt Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl,  
25 (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkenyl oder Phenyl.

Die hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele sind bevorzugt vernetzt, d.h. sie enthalten Verbindungen mit mindestens zwei Doppelbindungen, die in das Polymernetzwerk einpolymerisiert  
30 sind.

Geeignete Vernetzer sind insbesondere Methylenbisacryl- bzw. -methacrylamid, Ester ungesättigter Mono- oder Polycarbonsäuren von Polyolen, wie Diacrylat oder Triacrylat, z.B. Butandiol- oder  
35 Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat sowie Trimethylolpropan-triacrylat, Allylverbindungen wie Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester Polyallylester, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Pentaerythritol-triallylester oder Allylester der Phosphorsäure sowie Vinylver-  
40 bindungen wie Vinylacrylat, Divinyladipinat, Divinylbenzol und Vinylphosphonsäurederivate, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 343 427 beschrieben sind.

Zur Auslösung der Polymerisation können energiereiche elektro-  
45 magnetische Strahlen oder die üblichen chemischen Polymerisationsinitiatoren herangezogen werden, z.B. organische Peroxide, wie Benzoylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Methylethylketonper-

oxid, Cumolhydroperoxid, Azoverbindungen wie Azodiisobutyronitril sowie anorganische Peroxiverbindungen wie Ammoniumpersulfat, Kaliumpersulfat oder Wasserstoffperoxid, gegebenenfalls in Kombination mit Reduktionsmitteln wie Natriumhydrogensulfit, und  
5 Eisen(II)-sulfat oder Redoxsystemen, welche als reduzierende Komponente eine aliphatische und aromatische Sulfinsäure, wie Benzolsulfinsäure und Toluolsulfinsäure oder Derivate dieser Säure enthalten, z.B. Mannichaddukte aus Sulfinsäure, Aldehyden und Aminoverbindungen.

10

Bevorzugt ist die Polymerisation in wäßriger Lösung nach der sogenannten Gel-Polymerisation unter Ausnutzung des Trommsdorff-Norrish-Effektes. Besonders bevorzugt ist, die Polymerisation in Ruhe ohne mechanische Durchmischung durchzuführen, so daß keine  
15 mechanischen Scherkräfte auf das sich bildende Hydrogel einwirken, die zu einer Erhöhung des Gehaltes an Extrahierbaren führen würden. Die Polymerisation kann hierbei sowohl diskontinuierlich, z.B. in einem zylindrischen Reaktor, oder kontinuierlich, z.B. durch Polymerisation auf einem Bandreaktor, durchgeführt werden.  
20

Die Grobzerkleinerung der erhaltenen Hydrogele erfolgt mittels üblicher Reiß- und/oder Schneidwerkzeuge, z.B. durch die Wirkung einer Austragspumpe oder Austragsschnecke im Falle der Polymeri-  
25 sation in einem zylindrischen Reaktor oder durch eine Schneidwalze oder Schneidwalzenkombination im Falle der Bandpolymerisation.

Die sich anschließende Neutralisation des sauren Hydrogels erfolgt erfindungsgemäß, indem man das Hydrogel und das Neutralisationsmittel in einem Wolf mittels eines Systems aus Schnecke, rotierendem Messer, Stauzone und Lochscheibe mit einer Leistung von 1000 bis 6000 Wh/m<sup>3</sup>, bevorzugt von 2500 bis 5000 Wh/m<sup>3</sup>, aufgeschossen und vermischt wird, wobei das Hydrogel durch eine Zone  
35 mit einer Energiedissipationsdichte von 400 bis 800 W/l Mischvolumen geführt wird. Das Verfahren arbeitet mit Verweilzeiten von 5 bis 30 Sekunden. Die Frequenz des rotierenden Messers beträgt 1 - 5 s<sup>-1</sup>, bevorzugt 3 - 4 s<sup>-1</sup>. Zur Reduzierung der Scherkräfte beim Mischvorgang im Stauraum vor der Lochscheibe des Apparates sind  
40 die Bohrungen der Lochscheibe konisch ausgeführt. Die freie Lochfläche der Lochscheibe beträgt 20 bis 40 %, vorzugsweise 25 bis 35 %, der Lochanfangdurchmesser 4 bis 16 mm, bevorzugt 8 bis 10 mm bei einer konischen Erweiterung unter einem Winkel von 8° bis 20°, vorzugsweise 10° bis 15°. Ein Wolf ähnelt apparativ einem Ex-  
45 truder übt aber geringere Scherkräfte aus.

Die beschriebene Konstruktion erlaubt die Kombination aus hoher Mischgüte und schonender mechanischer Beanspruchung des Gemisches aus Hydrogel und Neutralisationsmittel. Eine einstufige Behandlung erweist sich hierbei als absolut ausreichend für eine homogene Neutralisation, so daß ein mehrmaliges Wolfen des Gels vermieden wird, welches wiederum zu einem Anstieg der Scherbelastung des Gels führen würde, welcher unerwünscht ist.

Die Wahl des Neutralisationsmittels ist unkritisch, geeignete Neutralisationsmittel sind Alkalihydroxide, Ammoniak, aliphatische primäre und sekundäre Amine, Alkalicarbonat und Alkalihydrogencarbonat. Besonders bevorzugt sind Natriumhydroxid und Natriumcarbonat. Die Zugabe des Neutralisationsmittels kann sowohl in flüssiger Form, z.B. Natronlauge, in fester Form, z.B. Natriumcarbonat-Pulver oder gasförmig, z.B. Ammoniak, erfolgen.

Bei der erfindungsgemäßen Durchführung der Neutralisation ist es aufgrund der speziellen Konstruktion des Wolfes auch möglich, zusätzlich andere Reaktanden bzw. Stoffe mit dem zu neutralisierenden Polymergel zu vermischen. Durch dieses Verfahren wird ein mehrstufiges Wolfen vermieden, welches auf unerwünschte Weise zu einer mechanischen Scherbelastung des Gels führen würde.

So können dem Gel Reaktanden zugegeben werden, die mit freier Acrylsäure reagieren können, wie zum Beispiel Aminosäuren wie Cystein oder Lysin, Hydroxylamin und/oder seine Salze wie Hydrochlorid oder Sulfat, Hydrazin und/oder dessen Salze, Ozon oder schwefelhaltige Verbindungen mit reduzierender Wirkung, wie Alkalisulfite, -hydrogen-sulfite oder -disulfite, Natriumthiosulfat oder Mercaptoverbindungen.

Es können dem Gel auch Stoffe zugegeben werden, die mit den Carboxylgruppen des Hydrogels unter Vernetzung reagieren können. Beispiele für solche Stoffe sind mehrwertige Alkohole, mehrwertige Amine, Polyamidoamine und deren Umsetzungsprodukte mit Epichlorhydrin, Di- und Polyepoxide, Bis- und Polyaziridine, Bis- und Polyoxazoline, Di- und Polyisocyanate, Ethylencarbonat oder Oxazolidon.

Des weiteren ist es möglich, das Gel in dieser Stufe mit Feinteilen superabsorbierender Polymere zu mischen, die beispielsweise bei der Herstellung von wasserquellbaren hydrophilen Hydrogelen bei der Mahlung und anschließenden Absiebung der getrockneten Hydrogele anfallen.

Zur Trocknung der Hydrogelteilchen sind verschiedene Verfahren bekannt. So kann die Trocknung beispielsweise nach dem Dünnschicht-Trockenverfahren, z.B. mit Hilfe eines Zweiachsen-Walzentrockners, nach dem Plattentrockenverfahren, gemäß dem die Hydrogel-  
5 polymerteilchen auf Platten in mehreren Schichten in einer Trockenkammer geladen werden, in der Heißluft zirkuliert, nach dem Drehtrommel-Verfahren mit Hilfe von Walzentrocknern oder nach dem Förderband-Verfahren, im folgenden auch als Bandtrocknung bezeichnet, erfolgen. Die Bandtrocknung, bei der mit Löcher ver-  
10 sehene Horden eines Kreisförderers in einem Tunnel mit Trocknungsgut beladen und das Trocknungsgut während der Förderung durch Durchblasen von Heißluft durch die Hordenlöcher getrocknet wird, stellt das wirtschaftlichste Trocknungsverfahren für wasserqueillbare hydrophile Hydrogele dar und ist daher bevorzugt.  
15 Die Trocknungsgeschwindigkeit des Trocknungsgutes wird bestimmt durch die Verdampfungsleistung, die angibt, wieviel kg Wasser aus dem zu trocknenden Produkt pro Quadratmeter Bandfläche pro Stunde verdampft werden. Diese Verdampfungsleistung sollte aus wirtschaftlichen Gründen möglichst hoch sein.

20 Die erfindungsgemäß neutralisierten Hydrogele, die bevorzugt mit zusätzlichen Reaktanden und/oder superabsorbierendem Feinkorn vermischt sind, weisen für die Bandtrocknung eine wirtschaftlich vorteilhafte Trocknungsgeschwindigkeit auf. Sie besitzen bei der  
25 Heißlufttrocknung bei 180°C und einer Luftgeschwindigkeit von 2 m/s eine Normverdampfungsleistung von mindestens 50 kg/m<sup>2</sup>h, bevorzugt von mindestens 70 kg/m<sup>2</sup>h, besonders bevorzugt von mindestens 80 kg/m<sup>2</sup>h.

30 In einem besonders bevorzugten Verfahren kann die Normverdampfungsleistung durch vorheriges Aufbringen eines Trennmittels auf die Hydrogelteilchen noch weiter gesteigert werden. Das Aufbringen der Trennmittel erfolgt hierbei ohne mechanische Belastung der Hydrogelpartikel durch Aufsprühen in dafür geeigneten Ge-  
35 räten, wie z.B. Drehrohr, Drais-Mischer, Pflugscharmischern wie z.B. Lödige-Mischer, Peterson-Kelly-Mischer, Kegel-Schnecken-Mischern etc.

Als Trennmittel geeignet sind nichtionische, anionische, kationi-  
40 sche oder amphotere Tenside mit einem HLB-Wert größer gleich 3 (Definition des HLB-Wertes: siehe W.C. Griffin, J. Soc. Cosmetic Chem. 5 (1954) 249). Bevorzugt sind solche Tenside, die in Wasser löslich oder zumindest dispergierbar sind.

45 Geeignete nichtionische Tenside sind beispielsweise die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid, Propylenoxid oder Mischungen aus Ethylenoxid und Propylenoxid an Alkylphenole, aliphatische Alko-

hole, Carbonsäuren und Amine. Beispielsweise eignen sich mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid alkoxylierte C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylphenole. Handelsübliche Produkte dieser Art sind beispielsweise Octylphenole bzw. Nonylphenole, die jeweils mit 4 bis 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Phenol umgesetzt sind. Andere nichtionische Tenside sind ethoxylierte C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>-Fettalkohole oder ethoxylierte C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuren sowie ethoxylierte C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>-Fettamine oder ethoxylierte C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäureamide. Außerdem eignen sich partiell mit C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuren partiell veresterte mehrwertige C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkohole. Diese Ester können zusätzlich mit 2 bis 20 Mol Ethylenoxid umgesetzt sein. Als Fettalkohole, die zur Herstellung der Tenside alkoxyliert werden, eignen sich beispielsweise Palmitylalkohol, Stearylalkohol, Myristylalkohol, Laurylalkohol, Oxoalkohole sowie ungesättigte Alkohole, wie Oleylalkohol. Die Fettalkohole werden dabei zu einem solchen Grad ethoxyliert bzw. propoxyliert oder mit Ethylenoxid und Propylenoxid umgesetzt, daß die Reaktionsprodukte in Wasser löslich sind. Im allgemeinen setzt man 1 Mol der oben angegebenen Fettalkohole mit 2 bis 20 Mol Ethylenoxid und gegebenenfalls bis zu 5 Mol Propylenoxid so um, daß man Tenside erhält, die einen HLB-Wert von mehr als 8 haben.

C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkohole, die partiell verestert und gegebenenfalls ethoxyliert werden, sind beispielsweise Glycerin, Sorbit, Mannit und Pentaerythrit. Diese mehrwertigen Alkohole werden mit C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuren, z.B. Ölsäure, Stearinsäure oder Palmitinsäure, partiell verestert. Die Veresterung mit den Fettsäuren erfolgt dabei höchstens bis zu einem solchen Grad, daß noch mindestens eine OH-Gruppe des mehrwertigen Alkohols unverestert bleibt. Geeignete Veresterungsprodukte sind beispielsweise Sorbitanmonooleat, Sorbitantristearat, Mannitmonooleat, Glycerinmonooleat und Glycerindioleat. Die genannten Fettsäureester mehrwertiger Alkohole, die noch mindestens eine freie OH-Gruppe enthalten, können zur Modifizierung noch mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder Mischungen aus Ethylenoxid und Propylenoxid umgesetzt werden. Pro Mol Fettsäureester verwendet man vorzugsweise 2 bis 20 Mol der genannten Alkylenoxide. Der Ethoxylierungsgrad hat bekanntlich einen Einfluß auf den HLB-Wert der nichtionischen Tenside. Durch geeignete Wahl der Alkoxylierungsmittel und der Menge an Alkoxylierungsmittel kann man Tenside mit HLB-Werten in dem Bereich von 3 bis 20 in technisch einfacher Weise herstellen.

Eine weitere Gruppe geeigneter Substanzen sind Homopolymere des Ethylenoxids, Blockcopolymere von Ethylenoxid und Alkylenoxiden, vorzugsweise Propylenoxid sowie polyfunktionelle Blockcopolymere, die beispielsweise durch sequentielle Addition von Propylenoxid und Ethylenoxid an Diamine gebildet werden.



Des weiteren geeignet sind Alkylpolyglykoside, wie sie beispielsweise von der Fa. Henkel unter den Warenzeichen APG<sup>®</sup>, Glucopan<sup>®</sup> und Plantaren<sup>®</sup> vermarktet werden.

- 5 Die nichtionischen Tenside können entweder allein oder auch in Mischung miteinander verwendet werden.

Geeignete anionische Tenside sind C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Alkylsulfonate, die vorzugsweise in Form der Alkalisalze eingesetzt werden, C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl-  
10 sulfate, die vorzugsweise in Form der Alkali- oder Trialkanolammoniumsalze eingesetzt werden, wie z.B. Triethanolammoniumlaurylsulfat, Sulfobernsteinsäurediester, z.B. das Natriumsalz von Sulfobernsteinsäuredi-(2-ethylhexyl)-ester, Sulfobernsteinsäurehalbester, wie beispielsweise Natriumlaurylsulfosuccinat oder Dina-  
15 triumfettalkoholpolyglykoethersulfosuccinat, C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Alkylarylsulfonsäuren sowie die Schwefelsäurehalbester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Alkylphenole oder Fettalkohole.

Beispiele für geeignete kationische Tenside sind die Salze von  
20 Fettaminen, z.B. Kokosfettammoniumacetat, quarternäre Fettsäureaminoester, z.B. Difettsäureisopropylesterdimethylammoniummethosulfat, quarternäre Fettsäureaminoamide, z.B. N-Undecylensäure-propylamido-N-trimethylammoniummethosulfat, Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden an Fettamine bzw. Salze von Fett-  
25 aminen, wie z.B. Pentaoxethylstearylammmoniumacetat oder ethoxyliertes Methyloleinamin-Methosulfat sowie langkettige Alkylbenzyltrimethylammoniumverbindungen, wie C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylbenzyltrimethylammoniumchlorid.

30 Beispiele für geeignete amphothere Tenside sind Verbindungen, die im gleichen Molekül mindestens ein quarternäres Ammoniumkation und mindestens ein Carboxylat- oder Sulfatanion tragen, wie beispielsweise Dimethylcarboxymethyl-Fettsäurealkylamidammoniumbetaine oder 3-(3-Fettsäureamido-propyl)-dimethylammonium-2-hydroxypropan-sulfonate.  
35

Die ionischen Tenside können allein oder auch in Mischung miteinander verwendet werden.

40 Die Tenside werden in Mengen von 0,001 bis 5, vorzugsweise 0,01 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des zu trocknenden Polymerisatgels, angewendet. Bevorzugt ist hierbei der Einsatz von nichtionischen oder anionischen Tensiden, besonders bevorzugt der Einsatz von nichtionischen Tensiden, wie die partiell mit  
45 (C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>)-Fettsäuren veresterten mehrwertigen (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkohole, die mit 2 - 20 Mol Ethylenoxid umgesetzt sind oder die zuvor genann-

ten Veresterungsprodukte, die nicht mit Ethylenoxid umgesetzt sind.

Des weiteren als Trennmittel geeignet sind Silicone wie z.B.  
5 Polysiloxane, in denen als organische Reste Methyl-, Ethyl, Propyl- oder Phenylgruppen, auch gleichzeitig mehrere dieser Reste, enthalten sind. Bevorzugt sind Polydimethylsiloxane und Polymethylphenylsiloxane, besonders bevorzugt Polydimethylsiloxane. Die Polysiloxane können Ketten- und ringförmige Polymere  
10 sein, bevorzugt sind solche mit linearem Aufbau, insbesondere Polydimethylsiloxane mit linearem Aufbau. Bevorzugt ist es weiterhin, die Silicone oder Polysiloxane in Form der handelsüblichen Produkte einzusetzen, die üblicherweise ein Substanzgemisch darstellen und auch modifizierte Silicone wie z.B. Aminosiloxane sein können. Als handelsübliche flüssige Silicone sind  
15 die allgemein als Siliconöle bezeichneten Produkte bevorzugt, insbesondere wiederum Siliconöle auf Basis Polydimethylsiloxan, speziell mit linearem Aufbau. Bevorzugt sind schließlich Siloxane mit einer Viskosität bei 25°C von 5 bis 20000 cSt, besonders bevorzugt solche mit 50 bis 350 cSt, ganz besonders bevorzugt  
20 solche mit 80 bis 120 cSt, speziell solche mit ca. 100 cSt.

Beispiele für andere, ebenfalls geeignete Trennmittel sind Hexadecanol, Octadecanol, Hexadecylacetat, Octadecylacetat, C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-  
25 Fettsäuren und deren Salze wie z.B. Palmitinsäure und deren Salze oder Stearinsäure und deren Salze, Palmitinsäuremethylester, Butylstearat, Butyloleat, Hexylenglykol, Octamethylenglykol, Octadecan, Eicosan, handelsübliche Paraffinöle und Paraffine, die z.B. paraffinische, naphthenische und aromatische  
30 Kohlenwasserstoffe enthalten können, mit einem Schmelzpunkt von maximal 100°C und einem Dampfdruck von höchstens 0,1 mbar bei 20°C.

Eine weitere Gruppe von geeigneten Trennmitteln stellen Polyglykole und ihre Derivate dar, insbesondere Polyalkylenglykole  
35 und Polyalkylenglykoether, vor allem die Mono- und Dialkylether. Besonders bevorzugt sind Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Ethylenoxid/Propylenoxid-Mischpolymerisate, insbesondere Blockpolymerisate, Polyethylen-glykol- und Polypropylenglykol-mono- und  
40 -di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylether, insbesondere Methylether, aber auch Polyglykoether von höhermolekularen Fettalkoholen. Bevorzugt ist es wiederum, die Polyglykole und Polyglykoether in Form handelsüblicher Produkte einzusetzen, die üblicherweise ein Gemisch verschiedener Substanzen, insbesondere solcher mit verschiedenen  
45 Molekulargewichten, darstellen.

## 14

In einer bevorzugten Ausführung des Verfahrens wird als Trennmittel ein Neutralisationsmittel eingesetzt. Hier können alle Neutralisationsmittel eingesetzt werden, die auch für die Neutralisation des sauren Hydrogels im Wolf geeignet sind. Bevorzugt wird die Neutralisation im Wolf bis zu einem Neutralisationsgrad von mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt von mindestens 55 Gew.-% und besonders bevorzugt von mindesten 60 Gew.-% eingestellt. Durch zusätzliche Behandlung des beispielsweise durch Aufsprühen des Neutralisationsmittels bzw. dessen wäßrige Lösung auf die Hydrogelpartikel, d.h. ohne mechanische Scherbelastung der Gelpartikel, wird der Neutralisationsgrad auf den gewünschten End-Neutralisationsgrad erhöht. Das Neutralisationsmittel im zweiten Schritt kann gleich oder verschieden dem Neutralisationsmittel im ersten Schritt sein. Bevorzugt wird für den zweiten Neutralisationsschritt wäßrige Natronlauge eingesetzt.

Die so erfindungsgemäß neutralisierten Hydrogele, die gegebenenfalls mit zusätzlichen Reaktanden und/oder superabsorbierendem Feinkorn vermischt sind, und anschließend in beschriebener Weise mit einem Trennmittel besprüht worden sind, weisen für die Bandtrocknung eine wirtschaftlich sehr vorteilhafte Trocknungsgeschwindigkeit auf. Sie besitzen bei der Heißlufttrocknung bei 180°C und einer Luftgeschwindigkeit von 2 m/s eine Normverdampfungsleistung von mindestens 90 kg/m<sup>2</sup>h, bevorzugt von mindestens 120 kg/m<sup>2</sup>h, und besonders bevorzugt von mindestens 140 kg/m<sup>2</sup>h.

Die Hydrogelteilchen werden anschließend getrocknet. Aus wirtschaftlicher Sicht ist hierbei die Bandtrocknung besonders bevorzugt. Neben zu optimierenden Faktoren wie Verteilung der Hydrogelteilchen auf dem Band, Schichthöhe der Hydrogelteilchen, Trocknungstemperatur bzw. -temperaturprofil, Luftfeuchte der Trocknerluft, Luftgeschwindigkeit, Luftverteilung, und Luftanströmrichtung besitzt die Struktur der Hydrogel-Partikel-Aufschichtung einen entscheidenden Einfluß auf die Trocknungsgeschwindigkeit. Die höchsten Trocknungsraten werden bei dem Vorliegen von lockeren, flockigen, separierten Gelteilchen erzielt, wie sie nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten werden.

Für die anschließende Mahlung der getrockneten Hydrogel-Teilchen ist es vorteilhaft, das Trockengut im letzten Abschnitt der Bandtrocknung auf Temperaturen < 70°C, bevorzugt < 60°C und besonders bevorzugt < 50°C abzukühlen. Die getrockneten, abgekühlten Hydrogelteilchen werden zunächst vorgebrochen, beispielsweise mit Hilfe eines Fingerbrechers (Vorzerkleinerer). Die so vorzerkleinerten Hydrogelteilchen werden dann gemahlen, wobei die Mahlung bevorzugt mit Hilfe eines oder mehreren hintereinandergeschal-

teten Walzenstühlen erfolgt, um den Anfall an Feinteilen möglichst klein zu halten. In einer besonders bevorzugten Ausführung erfolgt die Mahlung zweistufig, erst über einen Grobwalzenstuhl, dann über einen Feinwalzenstuhl, wobei letzterer wiederum ein-  
5 oder zweistufig sein kann. Bei der anschließenden Siebung wird die Korngrößenverteilung eingestellt, die in der Regel zwischen 100 und 1000 µm, bevorzugt zwischen 120 und 850 µm, liegt. Zu grobe Partikel können erneut der Mahlung unterworfen werden, zu feinteilige Partikel können dem Herstellungsprozeß zurückgeführt  
10 werden, beispielsweise durch Vermischung mit dem zu neutralisierenden Gel bei dem Nachneutralisationsschritt im Wolf, oder für getrennte Verwendungszwecke eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung werden die Absorptionseigenschaften der so erhaltenen hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogelen durch eine anschließende vorzugsweise kovalente Oberflächennachvernetzung noch weiter verbessert. Hierzu werden Verbindungen, die mit den Carboxylgruppen des Hydrogels unter Vernetzung reagieren können, vorzugsweise in Form  
20 einer wasserhaltigen Lösung auf die Oberfläche der Hydrogel-Partikel aufgebracht. Geeignete Nachvernetzungsmittel sind beispielsweise Di- oder Polyglycidylverbindungen wie Phosphonsäurediglycidylether oder Ethylenglykoldiglycidylether, Alkoxysilylverbindungen, Polyaziridine, Polyamine oder Polyamidoamine sowie  
25 deren Umsetzungsprodukte mit Epichlorhydrin, Polyole wie Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol, Glycerin, Di- und Polyglycerin, Pentaerythrit, Sorbit, die Oxethylate dieser Polyole sowie deren Ester mit Carbonsäuren oder der Kohlensäure, Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Oxazolidon, Bisoxazolin, Polyoxazoline,  
30 Di- und Polyisocyanate. Bei Bedarf können saure Katalysatoren wie beispielsweise p-Toluolsulfonsäure, Phosphorsäure, Borsäure oder Ammoniumdihydrogenphosphat zugesetzt werden.

Geeignete Mischaggregate zum Aufsprühen der Vernetzer-Lösung auf  
35 die Hydrogel-Partikel sind beispielsweise Patterson-Kelly-Mischer, DRAIS-Turbulenzmischer, Lödige-Mischer, Schneckenmischer, Tellerischer, Wirbelschichtmischer, Schugi-Mischer. Nach Aufsprühen der Vernetzer-Lösung kann ein Temperaturbehandlungsschritt folgen, bevorzugt in einem nachgeschalteten Trockner, bei  
40 einer Temperatur zwischen 80 und 230°C, bevorzugt 80 - 190°C, und besonders bevorzugt zwischen 100 und 160°C, über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 6 Stunden, bevorzugt 10 Minuten bis 2 Stunden und besonders bevorzugt 10 Minuten bis 1 Stunde, wobei sowohl Spaltprodukte als auch Lösungsmittelanteile entfernt werden  
45 können.



In einer besonders bevorzugten Ausführung der Erfindung wird zusätzlich die Hydrophilie der Hydrogel-Partikeloberfläche durch Ausbildung von Metallkomplexen modifiziert. Die Bildung der Metallkomplexe auf der äußeren Schale der Hydrogel-Partikel erfolgt durch Aufsprühen von Lösungen zwei- oder mehrwertiger Metallsalz-Lösungen, wobei die Metall-Kationen mit den Carboxylgruppen des Hydrogels unter Ausbildung von Komplexen reagieren können. Beispiele für zwei- oder mehrwertige Metall-Kationen sind  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{+}/Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Ag^{+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ ,  $Hf^{4+}$ , und  $Au^{+}/Au^{3+}$ , bevorzugte Metall-Kationen sind  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$  und  $La^{3+}$ , und besonders bevorzugte Metall-Kationen sind  $Al^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$  und  $Zr^{4+}$ . Die Metall-Kationen können sowohl allein als auch im Gemisch untereinander eingesetzt werden. Von den genannten Metall-Kationen sind alle Metallsalze geeignet, die eine ausreichende Löslichkeit in dem zu verwendenden Lösungsmittel besitzen. Besonders geeignet sind Metallsalze mit schwach komplexierenden Anionen wie zum Beispiel Chlorid, Nitrat und Sulfat. Als Lösungsmittel für die Metallsalze können eingesetzt werden Wasser, Alkohole, DMF, DMSO sowie Mischungen dieser Komponenten. Besonders bevorzugt sind Wasser und Wasser/Alkohol-Mischungen wie zum Beispiel Wasser/Methanol oder Wasser/1,2-Propandiol.

Das Aufsprühen der Metallsalz-Lösung auf die Hydrogel-Partikel kann sowohl vor als auch nach der Oberflächennachvernetzung der Hydrogel-Partikel erfolgen. In einem besonders bevorzugten Verfahren erfolgt die Aufsprühung der Metallsalz-Lösung im gleichen Schritt mit dem Aufsprühen der Vernetzer-Lösung, wobei beide Lösungen getrennt nacheinander oder gleichzeitig über zwei Düsen aufgesprüht werden, oder Vernetzer- und Metallsalz-Lösung vereint über eine Düse aufgesprüht werden können.

Optional kann noch eine weitere Modifizierung der Hydrogel-Partikel durch Zumischung feinteiliger anorganischer Feststoffe, wie zum Beispiel Silica, Aluminiumoxid, Titandioxid und Eisen(II)-oxid erfolgen, wodurch die Effekte der Oberflächennachbehandlung noch weiter verstärkt werden. Besonders bevorzugt ist die Zumischung von hydrophilem Silica oder von Aluminiumoxid mit einer mittleren Größe der Primärteilchen von 4 bis 50 nm und einer spezifischen Oberfläche von 50 - 450  $m^2/g$ . Die Zumischung feinteiliger anorganischer Feststoffe erfolgt bevorzugt nach der Oberflächenmodifizierung durch Vernetzung /Komplexbildung, kann aber auch vor oder während diesen Oberflächenmodifizierungen durchgeführt werden.



Die erfindungsgemäßen Hydrogele zeichnen sich durch hervorragendes Absorptionsvermögen bei hoher Gelstärke und niedrigen Gehalten an Extrahierbaren aus und sind deshalb in hervorragender Weise als Absorptionsmittel für Wasser und wäßrige Flüssigkeiten, insbesondere von Körperflüssigkeiten, wie z.B. Urin oder Blut geeignet, beispielsweise in Hygieneartikeln wie z.B. Baby- und Erwachsenenwindeln, Damenbinden, Tampons und dergleichen. Sie können aber auch als Bodenverbesserungsmittel in Landwirtschaft und Gartenbau, als Feuchtigkeitsbindemittel bei der Kabelummantelung sowie zum Eindicken wäßriger Abfälle verwendet werden.

Beschreibung der in den Beispielen verwendeten Testmethoden:

15 CRC (Centrifuge Retention Capacity):

Zur Bestimmung der CRC werden 0,2 g Hydrogel (Kornfraktion 106-850  $\mu\text{m}$ ) in einen 60 x 60 mm großen Teebeutel eingewogen, der anschließend verschweißt wird. Der Teebeutel wird dann in einen Überschuß von 0,9 gew.-%iger Kochsalz-Lösung gegeben (mindestens 1,25 l Kochsalz-Lösung/1 g Hydrogel). Nach 20 Minuten Quellzeit wird der Teebeutel aus der Kochsalz-Lösung genommen und bei 250 g drei Minuten lang zentrifugiert. Durch Wägung des zentrifugierten Teebeutels wird die von dem Hydrogel festgehaltene Flüssigkeitsmenge ermittelt.

Extrahierbare Anteile (16 h):

Zur Bestimmung der extrahierbaren Anteile werden 1 g Hydrogel (Kornfraktion 106-850  $\mu\text{m}$ ) in 200 ml 0,9 gew.-%ige Kochsalzlösung eingerührt. Das Becherglas wird abgedichtet und die Mischung 16 h lang gerührt. Danach wird durch einen 0,22  $\mu\text{m}$ -Filter abfiltriert und der Gehalt an extrahierbaren Anteilen durch eine Säure-Base-Titration der Carboxylgruppen bestimmt (Titration mit 0,1 normaler NaOH bis pH 10, anschließend Titration mit 0,1 normaler HCl bis pH 2,7).

AUL (Absorbency under Load):

Die Absorption unter Druck (AUL) wurde in bekannter Weise, wie beispielsweise in der EP-A-0 339 461 beschrieben bestimmt. Die AUL bezieht sich hierbei auf die Messung der Absorption unter einer Druckbelastung von 70 g/cm<sup>2</sup>, wobei die Flächenbelegung der Hydrogelpartikel (Kornfraktion 106 - 850  $\mu\text{m}$ ) in der Meßzelle 0,032 g/cm<sup>2</sup> beträgt.

## Gelsäulentest:

Die für den Gelsäulentest benötigte Apparatur besteht aus einer Glassäule mit einem Durchmesser von 2,6 cm und einer Mindestlänge von 40 cm, die am unteren Ende einen Siebboden (Fritte mit Porosität 0) und einen Auslaufhahn besitzt. Der Auslauf der Glassäule fließt in ein Becherglas, das auf einer Waage steht und dessen Gewicht kontinuierlich, zum Beispiel mit Hilfe eines Computers, registriert wird. Zur Durchführung des Gelsäulentests werden 1 g Hydrogel in 100 g 0,9 gew.-%iger NaCl-Lösung 5 Minuten lang gequollen. Das gequollene Gel wird in die Glassäule überführt. Zum Konditionieren des Gels werden 100 ml 0,9 gew.-%ige NaCl-Lösung zugegeben, der Auslaufhahn geöffnet und gewartet, bis die Flüssigkeit durch die gequollene Gelschicht ausläuft. Dann wird der Auslaufhahn geschlossen und erneut 100 g 0,9 gew.-%ige NaCl-Lösung zugegeben. Nach Öffnen des Auslaufhahnes wird die durchgeflossene Flüssigkeitsmenge in Abhängigkeit der Zeit registriert. Die nach 60 Sekunden durchgeflossene Flüssigkeitsmenge stellt den 60 s-Durchflußwert dar.

20

## Gelstärke:

Die Gelstärke wird mit einem Carri-Med-Stress-Rheometer mit einer Platte-Platte-Konfiguration gemessen. Zur Bestimmung der Gelstärke läßt man 1 g Hydrogel in 60 g 0,9 gew.-%iger Kochsalzlösung für 24 Stunden quellen und mißt anschließend an diesem gequollenen Gel den Speichermodul  $G'$  in Abhängigkeit von der Schubspannung bei einer Frequenz von 1 Hz. Der Plateauwert wird als Gelstärke angegeben.

30

## Bestimmung der Normverdampfungsleistung:

Die Bestimmung der Normverdampfungsleistung erfolgte mit Hilfe eines Konvektions-Bandtrockner-Simulators, wobei folgende Normbedingungen gewählt wurden:

35

Normanfangsfeuchte des Hydrogels:	30 %
Normendfeuchte des Hydrogels:	5 %
Schütthöhe des Hydrogels:	40 mm
40 Anströmgeschwindigkeit:	2,0 m/s.

45

Beispiele:

Polymerisation:

#### 5 Beispiel 1

In einem Ansatzkessel 1 wurde eine Mischung aus 367,7 kg entsalztem Wasser, 130,0 kg Acrylsäure, 1,0 kg Pentaerythritoltriallyl-ether, 220 g 2,2'-Azobisamindinopropandihydrochlorid und 400 g  
10 Kaliumperoxodisulfat von Luftsauerstoff befreit und auf 4°C temperiert. In einem weiteren Ansatzkessel 2 wurde eine von Luftsauerstoff befreite Lösung von 40 g Ascorbinsäure in 20 kg Wasser hergestellt. Nach Fertigstellung der Lösungen wurde der Inhalt der beiden Ansatzkessel unter einem Druck von 1,5 bar im Stickstoff-  
15 gegenstrom synchron in den Polymerisationsreaktor eingepreßt, wobei beide Lösungen mit Hilfe eines statischen Mischers vor Eintritt in den Reaktor gemischt wurden. Der Polymerisationsreaktor stellt ein 600 l-Rohr-Reaktor mit einem Durchmesser von 0,50 m dar, der sich am Ende konusartig verjüngt. Der Rohrreaktor wurde  
20 dann verschlossen und die Reaktionslösung wurde ohne Rühren stehengelassen, wobei durch einsetzende Polymerisation, in dessen Verlauf die Temperatur bis auf ca. 86°C ansteigt, ein festes Gel entsteht. Man ließ über Nacht auf Raumtemperatur abkühlen und preßte danach am Kopf des Reaktors einen Stickstoffdruck von  
25 6 bar auf. Nach Öffnen des Absperrventils, welches sich am Ende des Konus des Reaktors befindet, konnte das Gel mit Hilfe einer Pumpe ausgetragen werden. Das Gel wurde hierbei durch die Wirkung der Pumpe zerkleinert und konnte in dieser Form direkt der weiteren Gelaufarbeitung unterzogen werden.

30

#### Beispiel 2

Ein mit Aluminium beschichteter Tetrafluorethylen-Ethylen-Copolymerfilm wurde an der Oberfläche eines endlosen Bandes aus rost-  
35 freiem Stahl mit einer Breite von 450 mm und einer wirksamen Länge von 3000 mm so befestigt, daß die metallisierte Oberfläche mit der Bandoberfläche in Kontakt stand. Das endlose Band wurde in eine mit Stickstoff gefüllte Kammer, um die Sauerstoffkonzentration bei nicht mehr als 1 Vol.-% zu halten, eingeführt,  
40 während Sprüheinrichtungen so angeordnet sind, daß heißes oder kaltes Wasser auf die Rückseite des endlosen Bandes aufgesprüht werden konnte. Das endlose Band wurde mit einer Geschwindigkeit von 100 mm/min transportiert und Wasser von 15°C wurde nach oben auf das Band aufgesprüht.

45

In einem Ansatzkessel 1 wurden 5080 Gewichtsteile entsalztes Wasser vorgelegt, 669 Gewichtsteile Natriumbicarbonat darin suspendiert und langsam eine Mischung aus 2294 Gewichtsteilen Acrylsäure und 8 Gewichtsteilen Allylmethacrylat so zudosiert, daß ein  
5 Übersäumen der Reaktionslösung vermieden wurde, wobei sich diese auf eine Temperatur von ca. 3 - 5°C abkühlte. Bei einer Temperatur von 4°C wurden 2,2 Gewichtsteile 2,2'-Azobisamindinopropandihydrochlorid, gelöst in 20 Gewichtsteilen entsalztem Wasser, und 4 Gewichtsteile Kaliumperoxodisulfat, gelöst in 150 Gewichts-  
10 teilen entsalztem Wasser, nacheinander zugegeben und gut verrührt. In einem zweiten Ansatzkessel 2 wurde eine Lösung von 0,4 Gewichtsteilen Ascorbinsäure in 50 Gewichtsteilen entsalztem Wasser hergestellt.

15 Die Lösungen aus Ansatzkessel 1 und 2 wurden dann im Verhältnis 80:1 über einen statischen Mischer kontinuierlich mit einer Rate von 135 l/h auf ein Ende des sich bewegenden Bandes aufgebracht.

Unter den obengenannten Bedingungen betrug die Zeit, innerhalb  
20 der die Monomerlösung der Polymerisation auf dem sich bewegenden Band unterworfen wird, 30 Minuten und die Dicke der Monomerlösungsschicht auf dem Band betrug etwa 5 cm.

Am anderen Ende des endlosen Bandes wurde 30 Minuten nach Beginn  
25 der Zuführung der wäßrigen Monomerlösung ein Polymergel in Form eines Stranges mit einer Dicke von etwa 5 cm erhalten. Dieser Polymergelstrang wurde von der Bandoberfläche abgelöst und direkt in eine Schneideinrichtung vom Walzentyp eingeführt. Man erhielt so zerkleinerte Hydrogel-Teilchen, die direkt der weiteren  
30 Gelaufarbeitung unterworfen werden konnten.

Gelaufarbeitung:

### Beispiel 3

35 Zur Neutralisation des in Beispiel 1 erhaltenen Hydrogels wurde ein Wolf gemäß Anspruch 1 verwendet, wobei die Leistung 4000 Wh/m<sup>3</sup>, die Frequenz des rotierenden Messer 3 s<sup>-1</sup>, die Energiedissipationsdichte 600 W/l Mischvolumen, die Verweilzeit des Hydrogels  
40 im Wolf 20 s, die freie Lochfläche der Lochscheibe 32 % und der Lochanfangdurchmesser der Lochflächen 10 mm bei einer konischen Erweiterung unter einem Winkel von 12° betrug. Das Hydrogel wird zusammen mit einer 50 gew.-%igen Lösung an Natriumhydroxid dem oben beschriebenen Wolf zugeführt, wobei die Mengenteile Hydro-  
45 gel und Natronlauge so gewählt wurden, daß ein durchschnittlicher Neutralisationsgrad der Acrylsäureeinheiten des Hydrogels von 74 Mol-% erreicht wurde. Die pH-Homogenität des einmal gewolften

## 21

Hydrogels wurde durch Aufsprühen von pH-Indikator-Lösung überprüft. Das gewolfte Hydrogel wurde dann unter Bestimmung der Normverdampfungsleistung Heißluft-getrocknet, wobei die Lufttemperatur 180°C betrug und die Luftgeschwindigkeit 2 m/s. Von dem 5 getrockneten Hydrogel wurden die Anteile an Extrahierbaren bestimmt.

10	pH-Homogenität des Gels	Normverdampfungsleistung	extrahierbare Anteile
	homogen	75 kg/m <sup>2</sup> h	3,5 %

## Vergleichsbeispiel 1

15 Es wurde wie in Beispiel 1 vorgegangen, die Wolfung findet jedoch in einem handelsüblichen Lebensmittelfleischwolf statt. Dieser Wolf war wie folgt charakterisiert:

20	Leistung:	3500 Wh/m <sup>3</sup>
	Frequenz des rotierenden Messers:	4 s <sup>-1</sup>
	Energiedissipationsdichte:	100 W/l Mischvolumen
	Verweilzeit des Hydrogels im Wolf:	4 s
	freie Lochfläche der Lochscheibe:	35 %
25	Lochanfangdurchmesser der Lochflächen:	10 mm (keine konische Erweiterung)

30	pH-Homogenität des Gels	Normverdampfungsleistung	extrahierbare Anteile
	Inhomogen, ca. 30 % des Gels zu sauer (pH < 4,5) und ca. 30 % zu alkalisch (pH > 8,5)	35 kg/m <sup>2</sup> h	4,0 %

Bei Benutzung eines nicht-erfindungsgemäßen Wolfes kann also 35 durch einmaliges Wolfen keine homogene Neutralisation der Acrylsäure-Einheiten des Hydrogels erreicht werden. Das gewolfte Hydrogel wies eine deutlich niedrigere Normverdampfungsleistung auf.

## 40 Vergleichsbeispiel 2

Es wurde wie in Vergleichsbeispiel 1 vorgegangen, es fand jedoch eine dreimalige Wolfung statt, um eine homogene Neutralisation zu erzielen.

45



pH-Homogenität des Gels	Normverdampfungsleistung	extrahierbare Anteile
homogen	40 kg/m <sup>2</sup> h	10,5 %

5 Durch mehrmaliges Wölfen konnte zwar eine homogene Neutralisation erzielt werden, es findet aber ein deutlicher Anstieg der Extrahierbaren statt. Das gewolfte Hydrogel wies eine deutlich niedrigere Normverdampfungsleistung auf als in Beispiel 3.

#### 10 Beispiel 4

Das in Beispiel 2 erhaltene Hydrogel wurde zusammen mit 0,7 Gew.-% (bezogen auf Acrylsäure) Festsubstanz eines handelsüblichen kationischen Polyamidoaminharzes (KYMENE 557H® der Hercules Corp., USA), 20 Gew.-% (bezogen auf Acrylsäure) eines superabsorbierenden Feinkorns, wobei 90 % der Partikel kleiner als 120 µm war, sowie mit einer 50 gew.-%igen Lösung an Natriumhydroxid einem Wolf zugeführt, der wie folgt charakterisiert ist:

20 Leistung:	5000 Wh/m <sup>3</sup>
Frequenz des rotierenden Messers:	3 s <sup>-1</sup>
Energiedissipationsdichte:	750 W/l Mischvolumen
Verweilzeit des Hydrogels im Wolf:	25 s
freie Lochfläche der Lochscheibe:	30 %
25 Lochanfangdurchmesser der Lochflächen:	8 mm (mit konischer Erweiterung unter einem Winkel von 15°),

wobei die Mengenteile Hydrogel und Natronlauge so gewählt wurden, daß ein durchschnittlicher Neutralisationsgrad der Acrylsäureeinheiten des Hydrogels von 70 Mol-% erreicht wurde. Die pH-Homogenität des einmal gewolfen Hydrogels wurde durch Aufsprühen von pH-Indikator-Lösung überprüft. Das gewolfte Hydrogel wurde dann unter Bestimmung der Normverdampfungsleistung Heißluft-getrocknet, wobei die Lufttemperatur 180°C betrug und die Luftgeschwindigkeit 2 m/s. Von dem getrockneten Hydrogel wurden die Anteile an Extrahierbaren bestimmt.

40	pH-Homogenität des Gels	Normverdampfungsleistung	extrahierbare Anteile
	homogen	79 kg/m <sup>2</sup> h	1,5 %

Auch bei Zusatz von superabsorbierendem Feinkorn und einem zusätzlichen Reaktanden konnte bereits bei einmaliger Wöpfung eine homogene Neutralisation erzielt werden.

## Beispiel 5

Das in Beispiel 1 erhaltene Hydrogel wurde zusammen mit einer 50 gew.-%igen Lösung an Natriumhydroxid dem in Beispiel 3 beschriebenen Wolf zugeführt, wobei die Mengenanteile Hydrogel und Natronlauge so gewählt wurden, daß ein durchschnittlicher Neutralisationsgrad der Acrylsäureeinheiten des Hydrogels von 74 Mol-% erreicht wird. Anschließend wurden die Hydrogelpartikel in einem kontinuierlichen Drais-Mischer mit verschiedenen Trennmitteln gemäß nachfolgender Tabelle besprüht. Man erhielt sehr lockere, flockige Gele mit separierten Gelteilchen. Die Hydrogele wurden dann unter Bestimmung der Normverdampfungsleistung heißluftgetrocknet, wobei die Lufttemperatur 180°C betrug und die Luftgeschwindigkeit 2 m/s.

15

	Trennmittel	Gew.-% Trennmittel bezogen auf Acrylsäure	Normverdampfungsleistung
20	Sorbitanmonococoat	0,2 %	110 kg/m <sup>2</sup> h
	Hostapur® SAS 30	0,3 %	125 kg/m <sup>2</sup> h
25	Trennmittel	Gew.-% Trennmittel bezogen auf Acrylsäure	Normverdampfungsleistung
	C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -Alkylbenzyl-dimethylammoniumchlorid	0,25 %	95 kg/m <sup>2</sup> h
	Ampholyt® JB 130/K	0,20 %	105 kg/m <sup>2</sup> h
30	PEG 300	0,35 %	115 kg/m <sup>2</sup> h
	MPG 350	0,35 %	130 kg/m <sup>2</sup> h
	PIONIER® 2024	0,1 %	120 kg/m <sup>2</sup> h
	BAYSILONE® M 100	0,1 %	150 kg/m <sup>2</sup> h
35	GENAPOL® PF 40	0,15 %	115 kg/m <sup>2</sup> h
	Palmitinsäure, Natriumsalz	0,2 %	100 kg/m <sup>2</sup> h
	Butyloleat	0,05 %	140 kg/m <sup>2</sup> h

40

Hostapur® SAS 30 (Handelsprodukt der Clariant GmbH) ist ein durch Sulfoxidation von n-Paraffinen hergestellte Mischung von n-Alkylsulfonaten

Ampholyt® JB 130/K (Handelsprodukt der Hüls AG) ist ein Cocoamidopropyl-Betain

PEG 300 ist Polyethylenglykol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 300 g/mol

MPG 350 ist Methylnpolyethylenglykol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 350 g/mol

PIONIER® 2024 (Handelsprodukt der Fa. Hansen & Rosenthal) ist ein technisches Paraffinöl

5 BAYSILONE® M 100 (Handelsprodukt der Bayer AG) ist ein Polydimethylsiloxan

GENAPOL® PF 40 (Handelsprodukt der Clariant GmbH) ist ein Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymer.

10 Der Vergleich mit Beispiel 3 zeigte, daß durch die der Wolfung anschließende Nachbehandlung der Gelpartikel eine Steigerung der Normverdampfungsleistung erreicht wurde.

#### Beispiel 6

15

Das in Beispiel 2 erhaltene Hydrogel wurde zusammen mit pulverförmigem Natriumcarbonat dem in Beispiel 4 beschriebenen Wolf zugeführt, wobei die Mengenanteile Hydrogel und Natriumcarbonat so gewählt wurden, daß ein durchschnittlicher Neutralisationsgrad

20 der Acrylsäureeinheiten des Hydrogels von 60 Mol-% erreicht wird.

Anschließend wurden die Hydrogelpartikel in einem kontinuierlichen Drehrohr-Mischer mit verschiedenen Neutralisationsmitteln gemäß Tabelle besprüht, so daß sich ein End-Neutralisationsgrad der Acrylsäureeinheiten des Hydrogels von 70 Mol-% ergab. Man er-

25 hielt sehr lockere, flockige Gele mit separierten Gelteilchen.

Die Hydrogele wurden dann unter Bestimmung der Normverdampfungsleistung Heißluft-getrocknet, wobei die Lufttemperatur 180°C betrug und die Luftgeschwindigkeit 2 m/s.

30	Neutralisationsmittel	Normverdampfungsleistung
	50 gew.-%ige Natronlauge	125 kg/m <sup>2</sup> h
	50 gew.-%ige Kalilauge	140 kg/m <sup>2</sup> h
35	Natriumcarbonat (15 gew.-%ige wäßrige Lösung)	115 kg/m <sup>2</sup> h
	Kaliumcarbonat (40 gew.-%ige wäßrige Lösung)	130 kg/m <sup>2</sup> h
40	Ammoniak (25 gew.-%ige wäßrige Lösung)	95 kg/m <sup>2</sup> h

Der Vergleich mit Beispiel 4 zeigte, daß durch die der Wolfung anschließende Nachbehandlung der Gelpartikel eine Steigerung der Normverdampfungsleistung erreicht wurde.

45

## Oberflächennachvernetzung:

## Beispiel 7

5 In einem Lödige-Pflugscharmischer von 100 l Inhalt werden 35 kg Hydrogel-Pulver, hergestellt gemäß Beispiel 3, vorgelegt. Im Verlauf von 5 bis 10 Minuten wurde eine Lösung von 28 g Ethylen-glykoldiglycidylether, 1170 g Wasser und 580 g 1,2-Propandiol aufgedüst. Es wurde auf 120°C Produkttemperatur angeheizt und  
 10 60 Minuten bei dieser Temperatur gehalten, um das Lösungsmittel wieder abzudestillieren. Anschließend wird abgekühlt, das Produkt ausgetragen und die Kornfraktion 120 - 850 µm abgesiebt. Man erhielt ein Produkt, das gekennzeichnet war durch folgende physikalischen Daten, alle gemessen in 0,9 gew.-%iger Kochsalzlösung:

15

CRC	=	33 g/g
AUL 70	=	25 g/g
Gelstärke	=	2500 Pa
Extrahierbare Anteile 16 h	=	1,6 %
20 Gelsäule, 60 s-Durchflußwert	=	90 g

## Beispiel 8

In einem Petterson & Kelly-Mischer von 10 l Inhalt wurden 6 kg  
 25 Hydrogelpulver, hergestellt gemäß Beispiel 4, vorgelegt. Unter Mischen wurde im Verlauf von 5 Minuten eine Lösung aus 12 g Bisoxazolin, 9 g Aluminiumsulfat, 225 g i-Propanol und 225 g Wasser aufgedüst und 1 Minute nachgemischt. Das Produkt wurde anschließend im Trockenschrank 30 Minuten bei 185°C nachgetempert.  
 30 Es war gekennzeichnet durch folgende physikalischen Daten, alle gemessen in 0,9 gew.-%iger Kochsalzlösung:

CRC	=	27 g/g
AUL 70	=	26 g/g
35 Gelstärke	=	4000 Pa
Extrahierbare Anteile 16 h	=	0,4 %
Gelsäule, 60 s-Durchflußwert	=	98 g

## Beispiel 9

40

In einem Lödige-Pflugscharmischer von 100 l Inhalt wurden 35 kg Hydrogelpulver, hergestellt gemäß Beispiel 5, unter Verwendung von Hostapur® SAS 30 als Trennmittel, vorgelegt. Im Verlauf von 5 bis 10 Minuten wurde eine Lösung von 105 g KYMENE 557H®, 1400 g  
 45 Wasser und 1400 g Methanol aufgedüst. Es wurde auf 150°C Produkttemperatur angeheizt und 45 Minuten bei dieser Temperatur gehalten, um das Lösungsmittel wieder abzudestillieren. An-

## 26

schließlich wird abgekühlt, das Produkt ausgetragen, mit 0,2 Gew.-% hydrophilem Silica (Aerosil 200) abgemischt und die Kornfraktion 120 - 850 µm abgesiebt. Man erhielt ein Produkt, das gekennzeichnet ist durch folgende physikalischen Daten, alle gemessen in 0,9 gew.-%iger Kochsalzlösung:

CRC	=	31 g/g
AUL 70	=	26 g/g
Gelstärke	=	3000 Pa
10 Extrahierbare Anteile 16 h	=	1,2 %
Gelsäule, 60 s-Durchflußwert	=	96 g

## Beispiel 10

- 15 In einem Petterson & Kelly-Mischer von 10 l Inhalt wurden 6 kg Hydrogel-Pulver, hergestellt gemäß Beispiel 6, unter Verwendung von Natronlauge als zweites Neutralisationsmittel, vorgelegt. Unter Mischen wurde im Verlauf von 5 Minuten eine Lösung aus 12 g Oxazolidon, 180 g Ethanol und 270 g Wasser aufgedüst und 2 Minuten nachgemischt. Das Produkt wurde anschließend im Trockenschrank 30 Minuten bei 195°C nachgetempert. Es war gekennzeichnet durch folgende physikalischen Daten, alle gemessen in 0,9 gew.-%iger Kochsalzlösung:

25 CRC	=	28 g/g
AUL 70	=	26 g/g
Gelstärke	=	4200 Pa
Extrahierbare Anteile 16 h	=	0,5 %
Gelsäule, 60 s-Durchflußwert	=	99 g

30

Die nach Beispiel 7 bis 10 erhaltenen oberflächennachvernetzten Hydrogele zeichnen sich durch hervorragendes Absorptionsvermögen bei hoher Gelstärke, hoher Gelpermeabilität und niedrigen Gehalten an Extrahierbaren aus und sind deshalb in hervorragender

- 35 Weise als Absorptionsmittel für Wasser und wäßrige Flüssigkeiten, insbesondere von Körperflüssigkeiten, wie z.B. Urin oder Blut geeignet, beispielsweise in Hygieneartikeln wie z.B. Baby- und Erwachsenenwindeln, Damenbinden, Tampons und dergleichen.

40

45



## Patentansprüche

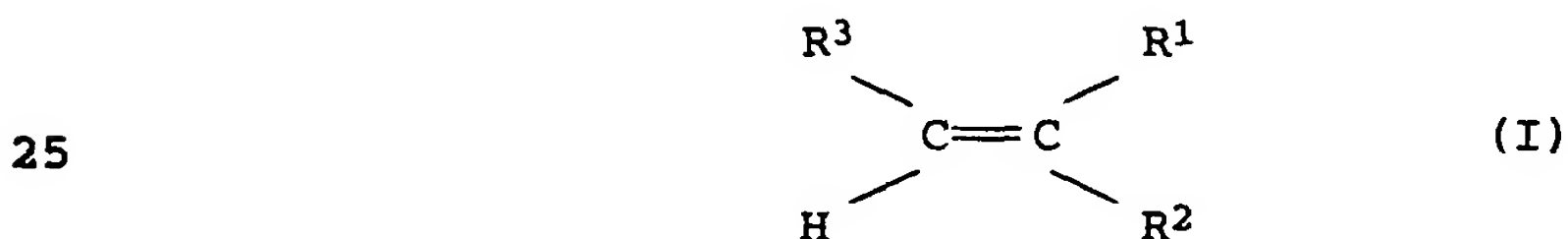
1. Verfahren zur Herstellung wasserquellbarer hydrophiler  
5 Polymere durch Neutralisation des sauren Hydrogels mit einem  
Neutralisationsgrad von 0 - 40 Mol-% auf einen End-Neutra-  
lisationsgrad von 60 - 85 Mol-% durch Vermischen mit einem  
Neutralisationsmittel in einem Wolf mittels eines Systems aus  
10 Schnecke, rotierendem Messer, Stauzone und Lochscheibe, da-  
durch gekennzeichnet, daß
- die Leistung des Wolfes von 1000 bis 6000 Wh/m<sup>3</sup> beträgt
  - das Hydrogel durch eine Zone mit einer Energie-  
15 dissipationsdichte von 400 bis 800 W/l Mischvolumen  
geführt wird
  - die mittlere Verweilzeit des Hydrogels im Wolf 5 bis  
20 30 Sekunden beträgt
  - die freie Lochfläche der Lochscheibe 20 bis 40 % beträgt.
2. Verfahren zur Herstellung wasserquellbarer hydrophiler Poly-  
mere, gekennzeichnet durch  
25
- a) radikalische (Co)polymerisation von einem oder mehreren  
hydrophilen Monomeren oder Pfropf(co)polymerisation von  
einem oder mehreren hydrophilen Monomeren auf eine  
Pfropfgrundlage, wobei der durchschnittliche Neutra-  
30 lisationsgrad der säuregruppenhaltigen Monomeren 0 bis  
40 Mol-% beträgt
  - b) Grobzerkleinerung des sauren Hydrogels
  - c) Neutralisation des sauren Hydrogels auf einen End-Neutra-  
35 lisationsgrad von 60 - 85 Mol-% durch Vermischen mit  
einem Neutralisationsmittel in einem Wolf mittels eines  
Systems aus Schnecke, rotierendem Messer, Stauzone und  
Lochscheibe, wobei  
40
  - die Leistung des Wolfes 1000 bis 6000 Wh/m<sup>3</sup> beträgt
  - das Hydrogel durch eine Zone mit einer Energiedis-  
45 sipationsdichte von 400 bis 800 W/l Mischvolumen ge-  
führt wird

- die mittlere Verweilzeit des Hydrogels im Wolf 5 bis 30 Sekunden und
- die freie Lochfläche der Lochscheibe 20 bis 40 % be-  
trägt

- d) Aufgabe der neutralisierten Hydrogelteilchen ohne weitere mechanische Scherbelastung auf einen Bandtrockner
- e) Trocknung der Hydrogelteilchen mit einem Bandtrockner und
- f) Mahlung und Siebung der getrockneten Hydrogelteilchen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation ohne Durchmischung erfolgt.

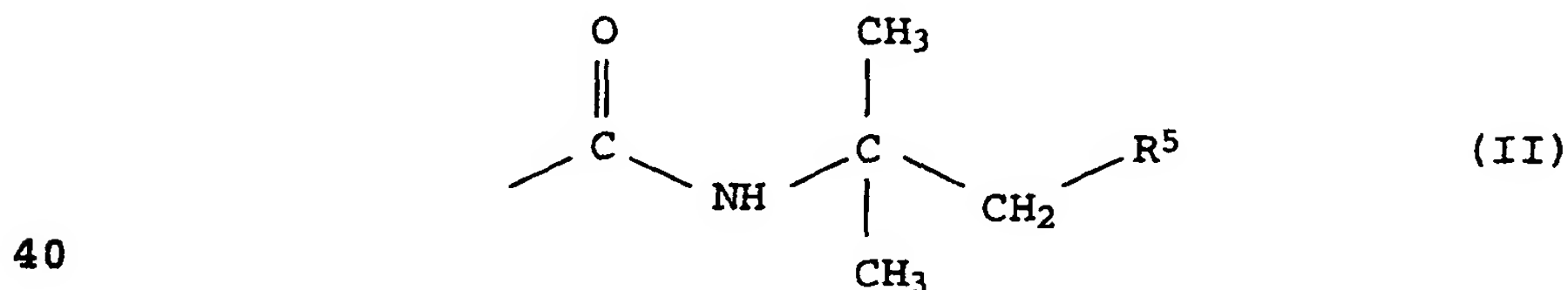
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß hydrophile Monomere Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



worin

$R^1$  Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

$R^2$  eine Gruppe  $-COOR^4$ , Hydroxysulfonyl, Phosphonyl, die mit  $(C_1-C_4)$ -Alkanol veresterte Phosphonylgruppe oder eine Gruppe der Formel (II)



$R^3$  Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder die Carboxyl,

$R^4$  Wasserstoff, Amino- $(C_1-C_4)$ -alkyl oder Hydroxy- $(C_1-C_4)$ -alkyl und

R<sup>5</sup> Hydroxysulfonyl, Phosphonyl oder Carboxyl bedeuten.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß geeignete Pfropfgrundlagen Stärke,  
5 Cellulose, Cellulosederivate, Polyvinylalkohol, Polyalkylenoxid, Polyethylenoxid, Polypropylenoxid und hydrophile Polyester sind.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die (Co)polymerisation der hydrophilen Monomeren in Anwesenheit von Vernetzern durchgeführt wird.  
10
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß die neutralisierten Gelteilchen nach der Wolfung bei der Heißlufttrocknung bei 180°C und einer Luftgeschwindigkeit von 2 m/s eine Normverdampfungsleistung von mindestens 50 kg/m<sup>2</sup>h aufweisen.  
15
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, gekennzeichnet dadurch, daß bei der Neutralisation des Gels bei der Wolfung zusammen mit dem Neutralisationsmittel noch ein oder mehrere anderer Reaktionsstoffe, die mit freier Acrylsäure und/oder mit den Carboxylgruppen des Hydrogels reagieren können, und/oder Feinkorn von wasserquellbaren hydrophilen Polymeren zugesetzt wird.  
20 25
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, gekennzeichnet dadurch, daß vor Auflage der Hydrogelteilchen auf den Bandtrockner diese ohne mechanische Scherbelastung mit einem Trennmittel besprüht werden.  
30
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Neutralisation in zwei Schritten durchgeführt wird, wobei der erste Neutralisationsschritt im Wolf stattfindet und der zweite Neutralisationsschritt durch Aufbringen des Neutralisationsmittels ohne mechanische Scherbelastung auf die Hydrogelpartikel erfolgt.  
35
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Mahlung der getrockneten Hydrogelteilchen in einem oder mehreren hintereinandergeschalteten Walzenstühlen erfolgt.  
40

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die getrockneten und gemahlenen Hydrogelteilchen kovalent oberflächennachvernetzt werden.
- 5 13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche der getrockneten und gemahlenen Hydrogelpartikel durch die Bildung von Metallkomplexen modifiziert wird.
- 10 14. Wasserquellbare hydrophile Polymere erhältlich gemäß dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 13.
15. Verwendung der Polymere gemäß Anspruch 14 als Absorptionsmittel für Wasser und wäßrige Flüssigkeiten.
- 15 16. Verwendung gemäß Anspruch 15 zur Absorption von Körperflüssigkeiten, insbesondere in Hygieneartikeln, wie z. B. Windeln, Tampons oder Damenbinden.

20

25

30

35

40

45

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/07176

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F251/00 C08F261/04 C08F283/06 C08F283/02 C08F220/06  
A61L15/00 A61F13/15

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F A61L A61F B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 250 640 A (IRIE YOSHIO ET AL) 5 October 1993 (1993-10-05) the whole document	1
A	WO 97 06190 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH ;DAHMEN KURT (DE); PEPPMOELLER REINMAR ()) 20 February 1997 (1997-02-20) cited in the application the whole document	1
A	US 4 985 514 A (KIMURA KAZUMASA ET AL) 15 January 1991 (1991-01-15) cited in the application the whole document	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 February 2000

Date of mailing of the international search report

24/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Meulemans, R



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/07176

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5250640 A	05-10-1993	DE 69211750 D	01-08-1996
		DE 69211750 T	14-11-1996
		EP 0508810 A	14-10-1992
		JP 5112654 A	07-05-1993
		KR 9408994 B	28-09-1994
WO 9706190 A	20-02-1997	DE 19529348 A	13-02-1997
		CN 1197462 A	28-10-1998
		EP 0843690 A	27-05-1998
		JP 11511183 T	28-09-1999
US 4985514 A	15-01-1991	CA 1304533 A	30-06-1992
		CN 1031234 A, B	22-02-1989
		DE 3872978 A	27-08-1992
		EP 0303440 A	15-02-1989
		JP 1144404 A	06-06-1989
		JP 2555159 B	20-11-1996
		KR 9402984 B	09-04-1994
		SU 1797612 A	23-02-1993
		JP 1131209 A	24-05-1989
		JP 6023214 B	30-03-1994

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ~~ationales~~ Abzeichen

PCT/EP 99/07176

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F251/00 C08F261/04 C08F283/06 C08F283/02 C08F220/06  
A61L15/00 A61F13/15

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F A61L A61F B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 250 640 A (IRIE YOSHIO ET AL) 5. Oktober 1993 (1993-10-05) das ganze Dokument	1
A	WO 97 06190 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH ;DAHMEN KURT (DE); PEPPMOELLER REINMAR ()) 20. Februar 1997 (1997-02-20) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1
A	US 4 985 514 A (KIMURA KAZUMASA ET AL) 15. Januar 1991 (1991-01-15) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Februar 2000

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

24/02/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Meulemans, R

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07176

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5250640 A	05-10-1993	DE 69211750 D	01-08-1996
		DE 69211750 T	14-11-1996
		EP 0508810 A	14-10-1992
		JP 5112654 A	07-05-1993
		KR 9408994 B	28-09-1994
WO 9706190 A	20-02-1997	DE 19529348 A	13-02-1997
		CN 1197462 A	28-10-1998
		EP 0843690 A	27-05-1998
		JP 11511183 T	28-09-1999
US 4985514 A	15-01-1991	CA 1304533 A	30-06-1992
		CN 1031234 A, B	22-02-1989
		DE 3872978 A	27-08-1992
		EP 0303440 A	15-02-1989
		JP 1144404 A	06-06-1989
		JP 2555159 B	20-11-1996
		KR 9402984 B	09-04-1994
		SU 1797612 A	23-02-1993
		JP 1131209 A	24-05-1989
		JP 6023214 B	30-03-1994